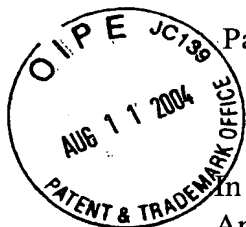


IFW



Patent

Customer No. 31561
Application No.: 10/709,005
Docket No. 10938-US-PA

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Applicant : Chu et al.
Application No. : 10/709,005
Filed : Apr 07, 2004
For : COMPOSITION OF NANO-TUBE COMPOSITE
POLYMER ELECTROLYTE AND FABRICATION
METHOD THEREOF
Examiner : N/A
Art Unit : 1755

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
Arlington, VA 22202

Dear Sir:

Transmitted herewith is a certified copy of Taiwan Application No.: 92108199,
filed on: 2003/4/10.

A return prepaid postcard is also included herewith.

Respectfully Submitted,
JIANQ CHYUN Intellectual Property Office

Dated: August 9, 2004

By: Belinda Lee
Belinda Lee
Registration No.: 46,863

Please send future correspondence to:

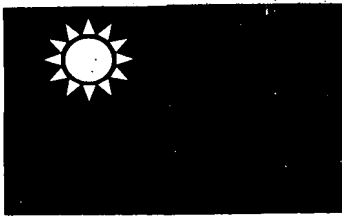
7F.-1, No. 100, Roosevelt Rd.,

Sec. 2, Taipei 100, Taiwan, R.O.C.

Tel: 886-2-2369 2800

Fax: 886-2-2369 7233 / 886-2-2369 7234

E-MAIL: BELINDA@JCIPGroup.com.tw; USA@JCIPGroup.com.tw



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereund

申請日：西元 2003 年 04 月 10 日
Application Date

申請案號：092108199
Application No.

申請人：國立中央大學
Applicant(s)

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

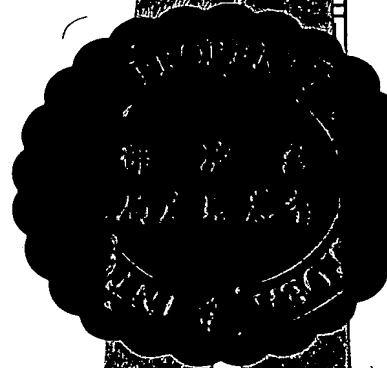
局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2004 年 5 月 日
Issue Date

發文字號：09320392950
Serial No.

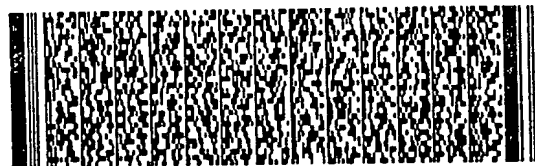


申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法
	英文	COMPOSITION OF COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE CONTAINING NANO-TUBE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 諸柏仁 2. 江菁燁
	姓名 (英文)	1. P. J. Chu 2. Chin-Yeh Chiang
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 新竹縣寶山鄉雙園路110巷22號 2. 雲林縣西螺鎮西興南路207號
	住居所 (英文)	1. No, 22, Lane 110, Swan-yuan st, Baushan Shiang, Hsinchu, Taiwan 308, R. O. C. 2. No, 207, Shishing S. Rd., Shiluo Jen, Yunlin, Taiwan 648, R. O. C.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 國立中央大學
	名稱或姓名 (英文)	1. National Central University
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 桃園縣中壢市五權里中大路300號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. No. 300, Jungda Rd., Jungli City, Taoyuan, Taiwan 320, R. O. C.
	代表人 (中文)	1. 劉兆漢
	代表人 (英文)	1. Chao-Ilan Liu



四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法)

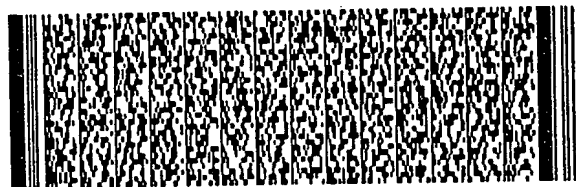
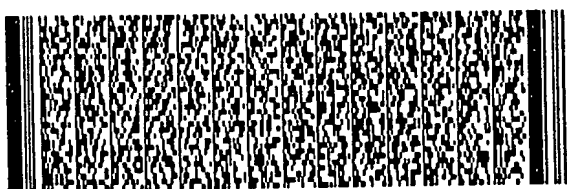
本發明係利用鹼修飾法，將奈米粒二氧化鈦修飾成具有之特殊物性、結構及導電性之奈米管二氧化鈦，並將奈米管二氧化鈦高度分散在高分子電解質中，可使鋰離子鹽類解離程度變大，並提供作為鋰離子鹽類的移動及暫存空間，增加有效鋰離子的運動性。而且，經熱與電場處理後的奈米管二氧化鈦，其方向性的改變會提升高分子電解質之導電度。因此，含有奈米管可塑劑之複合高分子電解質具有良好的導電特性，而且機械性質高，對於溫度有很好的穩定作用，並具有良好的尺寸安定性。

伍、(一)、本案代表圖為：第__3__圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

陸、英文發明摘要 (發明名稱：COMPOSITION OF COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE CONTAINING NANO-TUBE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF)

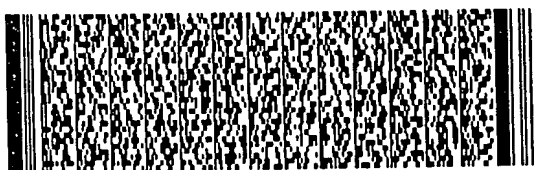
This invention pertains to the composition and procedure for the making of nano-tube composite polymer electrolyte. The said composite polymer electrolyte is made by blending suitable amount of highly dispersed, nano-tube such as titanium dioxide (TiO_2) with highly amorphous polymer electrolyte, such as polyethylene oxide. The hollow nano-tube structure facilitate salt



四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：COMPOSITION OF COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE
CONTAINING NANO-TUBE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF)

dissociation, served as temporary storage for lithium, created new conducting mechanism and improved the ion conductivity. The subsequent thermal treatment under high electric field aligned the non-tube leading to an increase in the dielectric constant, which increased ion conductivity, at ambient temperature. The mechanical property is also improved due to the



四、中文發明摘要 (發明名稱：奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：COMPOSITION OF COMPOSITE POLYMER ELECTROLYTE
CONTAINING NANO-TUBE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF)

physical cross-linking of the nano-tube, suitable
for industrial processing.



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。



五、發明說明 (1)

[發明所屬之技術領域]

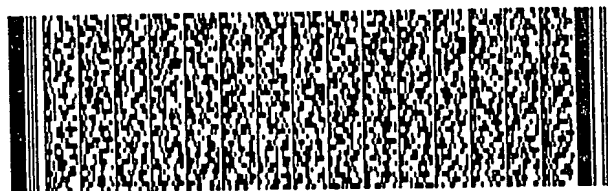
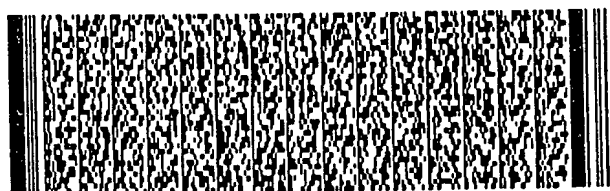
本發明是有關於一種電解質，且特別是有關於一種奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法。

[先前技術]

於1973年Wright等人利用聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)與硫氰化鉀(KSCN)混合，形成具結晶性錯合物(complex)後，於1975年Wright等人更進一步證明，在高溫下(100℃以上)這些錯合物具有 10^{-4}S/cm 以上的導電度。在100℃左右PEO-鹽類才能具有像有機電解液的導電度 10^{-3}S/cm 。此後，許多研究單位便積極投入高分子電解質之研究，希望能夠改善其室溫下的導電度，以期達到實用階段。

一般而言，高分子電解質是由高分子基材與金屬鹽類混摻而形成之。在高分子基材的無定形區域中，金屬鹽會與高分子上之官能基互相作用，使離子化的金屬鹽沿著高分子鏈段之運動而移動，進而完成金屬離子之傳導過程。

目前所發展出的高分子電解質體系主要有聚氧化乙烯(Polyethylene Oxide, PEO)、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)、聚甲基丙烯酸甲酯(Poly(methyl Methacrylate, PMMA)、聚偏氯乙烯(Polyvinylidene chloride, PVC)、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)等。而常用之金屬鹽類需具有易移動之陽離子，如鋰、鈉、鉀、鎂等，而陰離子則例如是 BF_4^- 、 SCN^- 、 SO_3CF_3^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)^-$ 等。較大的陰

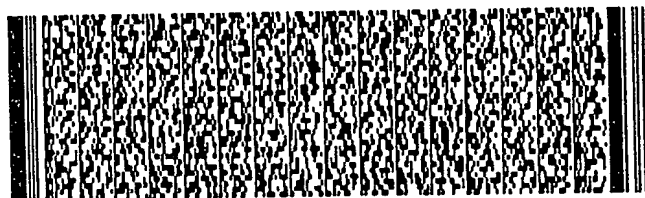
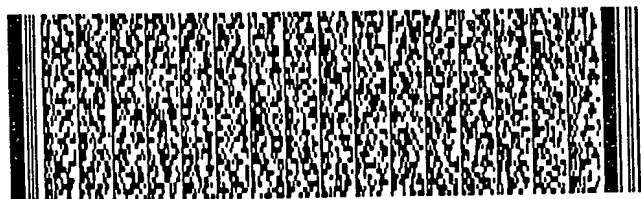


五、發明說明 (2)

離子基團且具有較高的去定域電荷(delocalized charge)，所以易解離形成離子狀態。

一般而言，提高電解質的導電率與增加其整體機械性質之方法包括以交聯、共聚、接枝、摻和或添加無機材料等抑制聚合物的結晶，降低玻璃轉移溫度(T_g)，提高鏈段的活動能力來增加離子的移動性；或是選用適當的鹽類，其有效解離程度可幫助離子在電解質的運動性。如美國專利5643490號案揭露使高分子包含四烷基銨鹽基結構；美國專利5688613號案揭露將polybenzimidazole摻雜 H_3PO_3 ；或美國專利5581394號案、5705084號案、5645960號案、5731104號案、5609974號案、5586001號案揭露加入有機可塑劑(如碳酸乙酯(Ethyl Carbonate, EC)、碳酸丙烯(Propylene Carbonate, PC)、碳酸二甲酯(Dimethylcarbonate, DMC)等)到高分子電解質當中，形成膠態電解質。然而，使用有可塑劑於固態電解質中雖然可改善室溫下導電度不佳的情形，但此作法會大幅的降低其尺寸安全性，於高溫高壓下，電解質容易軟化，產生漏液並導致電池短路，熱穩定性變差。

可塑劑之種類除了有機材料之外，還包括無機材料，如非奈米級粒子二氧化鈦等。一般利用無機物添加到高分子電解質中雖然可以提升其機械性質，幫助電解質與正負電極形成一良好界面，並在充放電過程中，減少鋰離子的沉積，增加電池的有效壽命，但其分散情形與室溫下的導電度都不是很理想。



五、發明說明 (3)

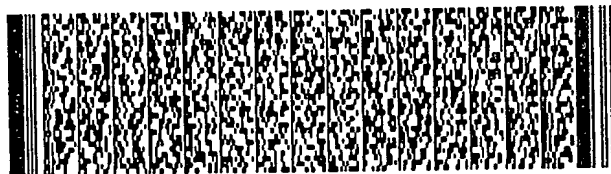
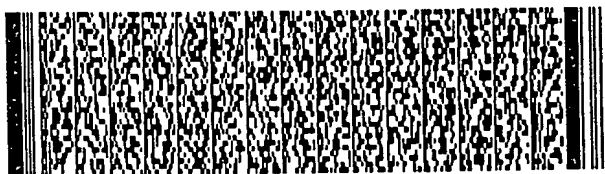
[發明 內 容]

有鑑於此，本發明之一目的就是在提供一種奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法，於高分子電解質中摻入奈米管改質劑，以提升高分子電解質之離子導電性。

本發明的再一目的是提供一種奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法，奈米管複合高分子電解質具有優良的離子導電度，且具有良好機械性與加工性質，而可應用於元件組裝之高能量鋰二次電池及應用在其他電化學裝置，如超高電容器、感應器等。

本發明提供一種奈米管複合高分子電解質之組成，至少包括主鏈或側鏈上至少包括一路易士鹼官能基之高分子基材、可與高分子基材形成高分子鹽類錯合物的結構之金屬鹽類、以及可與高分子基材及高分子鹽類錯合物形成路易士酸鹼作用力之奈米管改質劑。

就高分子基材而言，其主鏈或側鏈至少包括醚基、醯基、氨基、氟基或路易士鹼官能基。此高分子基材為聚環氧烷(polyalkylene oxide)、聚氟化乙烯(polyvinyl fluoride)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚酯(polyester)、聚醚(polyether)、聚砜(polysulfone)、聚氧化乙烯(polyethylene oxide)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate, PMMA)、聚矽氧烷(polysiloxane)或是聚偶磷氮(polyphosphazene)及其衍生物等。上述路易士鹼官能基，其包括寡氧化矽烷基



五、發明說明 (4)

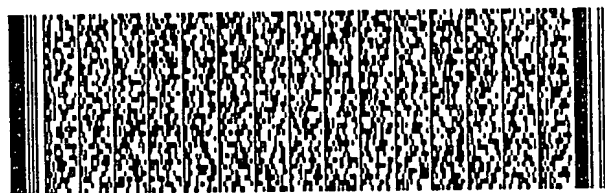
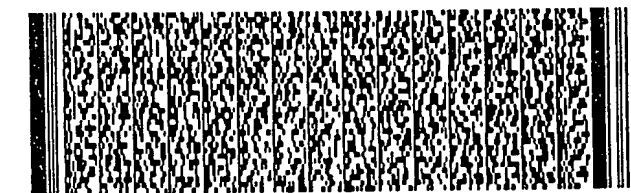
(oligo(oxyalkylene))、氟化烷基、氟化申烷基、碳酸酯基、氧基或磺醯基等。

金屬鹽類具有金屬陽離子與陰離子，其包括易產生離子化之鹼土族、鹼金族及過渡金屬各族所形成之鹽類，其包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 和 $\text{LiSO}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ，在此 n 為1~12的整數。此金屬鹽類可與高分子基材形成一高分子鹽類錯合物的結構。

奈米管改質劑可促進高分子電解質之物性及導電性，此奈米管改質劑表面具有氧基(—O—)或氧烷基(—OR)，此氧基或氧烷基會與高分子基材及高分子鹽類錯合物形成路易斯酸鹼作用力。奈米管改質劑之主成分包括不同晶型的二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋁。奈米管改質劑之管柱長度例如是50-160nm，其長寬比(Aspect ratio)例如是大於8。由於奈米管改質劑之整體表面積比奈米粒大，且奈米管具有中空結構，可成為金屬陽離子傳遞與暫存的空間。

本發明另外提供一種奈米管高分子複合電解質之製造方法，係先將奈米管改質劑與無水溶劑均勻混合後，再加入金屬鹽類攪拌均勻，並加入高分子，加熱攪拌而得到均勻溶液。然後，將均勻溶液塗佈於平面電極、容器載體或物體表面上，並完全除去溶劑後，形成高分子電解質薄膜。

本發明之奈米管高分子複合電解質之製造方法中，無水溶劑為介電常數高於20之四氫呋喃。且在將奈米管改質劑、無水溶劑、金屬鹽類與高分子均勻混合之步驟中，可



五、發明說明 (5)

採用微波及超音波震盪的方式，使奈米管改質劑與高分子完全混合。在形成高分子電解質薄膜後，可在高於高分子之玻璃轉化點以上溫度對薄膜施予一電場處理後，冷卻至室溫，以增加其導電度。

本發明之複合高分子電解質中所包含之奈米管，係利用鹼處理奈米粒而形成特殊管柱狀。在製作複合高分子電解質的過程中，將奈米管混摻於高分子基材中，以超音波震盪來達到高度分散之效果，並使奈米管在固態形成一錯化合物結構，不僅可以促進高分子基材之非定型區域，而還能夠促進金屬鹽類之陽離子和陰離子解離程度，進而提昇複合高分子電解質之離子導電性。

而且，由於本發明之複合高分子電解質包含奈米管，而使其介電常數超過183。此外，經加溫處理或在充放電循環電場誘導下奈米管能產生順向的排列，使複合高分子電解質之介電常數逐漸提高，進而使導電度能大幅提昇。質來的好。提昇之導電度有助於減低元件內阻，加強元件之低溫放電物性，增加有效離子傳遞及延長元件壽命。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

[實施方式]

本發明之奈米管複合高分子電解質之組成，至少是由

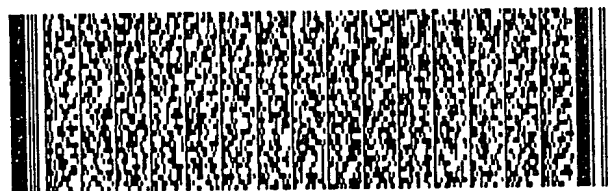
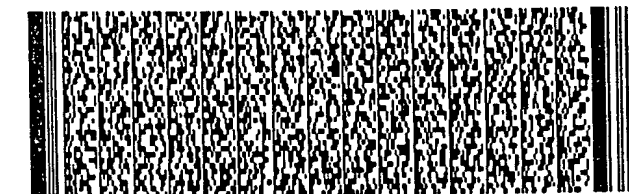
五、發明說明 (6)

高分子基材、金屬鹽類、奈米管改質劑所構成。

高分子基材例如是主鏈或側鏈上至少具有醚基及鹼基、氨基、氟基或路易士鹼官能基者。而且。高分子基材在其熔點或某溫度區間內具有不定型區塊。就本發明之高分子基材而言，其種類聚環氧烷(polyalkylene oxide)、聚氟化乙烯(polyvinyl fluoride)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚酯(polyester)、聚醚(polyether)、聚砜(polysulfone)、聚氧化乙烯(polyethylene oxide)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate, PMMA)、聚矽氧烷(polysiloxane)或是聚偶磷氮(polyphosphazene)及其衍生物等。上述路易士鹼官能基，其包括寡氧化申烷基(oligo(oxyalkylene))、氟化烷基、氟化申烷基、碳酸酯基、氨基或磺基等。

金屬鹽類具有金屬陽離子與陰離子，其例如是易產生離子化之鹼土族、鹼金族及過渡金屬各族所形成之鹽類。陰離子例如是過氯酸根、過硫酸根、六氟磷酸、六氟砷酸、六氟碲酸根或四氟硼酸根等。就本發明之金屬鹽類而言，其包括 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiSbF_6 和 $\text{LiSO}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ ，在此 n 為1~12的整數。此金屬鹽類可與高分子基材形成一高分子鹽類錯合物的結構。

奈米管改質劑可促進高分子電解質之物性及導電性，此奈米管改質劑表面具有氧基($-\text{O}-$)或氧烷基($-\text{OR}$)，此氧基或氧烷基會與高分子基材及高分子鹽類錯合物形成



五、發明說明 (7)

路易士酸鹼作用力。奈米管改質劑之主成分例如是不同晶型的二氧化鈦、二氧化矽或氧化鋁。奈米管改質劑之管柱長度例如是50~160nm，其長寬比(Aspect ratio)例如是大於8。由於奈米管改質劑之整體表面積比奈米粒大，且奈米管具有中空結構，可成為金屬陽離子傳遞與暫存的空間。

就本發明之奈米管複合高分子電解質之組成，各成分之組成以高分子基材之含量為30至90重量%，金屬鹽類之含量為2至30重量%，奈米管改質劑之含量為3至30重量%為佳；且各成分之組成以高分子基材之含量為60至90重量%，金屬鹽類之含量為2至50重量%，奈米管改質劑之含量為1至20重量%為較佳。奈米管複合高分子電解質中高分子之分子量例如是以1000至1,000,000的重量平均分子量為佳。

本發明之複合高分子電解質中包含有高分子基材、金屬鹽類與特殊奈米管改質劑。高分子電解質離子導電性的產生，係因鹼金屬鹽可以離子化於高分子基材的不定型區，且離子與高分子的配位原子互相作用的影響之下會使離子順著磁場的方向在分子當中擴散，而完成離子導電功能。

而且，本發明的固態複合高分子電解質因為加入奈米管改質劑於電解質當中，其機械及加工性質比一般奈米粒來的好，而且室溫下離子導電度就有提升的作用。主要是奈米管比奈米粒與金屬鹽類形成氫鍵的交互作用力來

五、發明說明 (8)

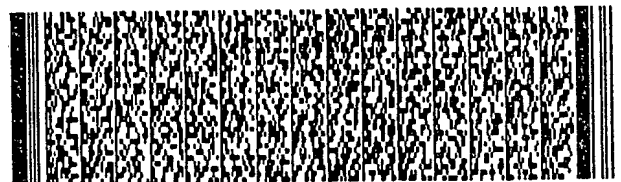
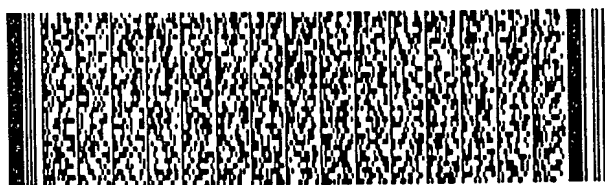
的大，對於高分子當中的金屬離子而言，增加了其解離程度，而且增加了鋰離子在整體複合高分子電解質的運動空間，而得到一較高的離子導電度。

此外，本發明的複合固態高分子電解質摻和物中加入的奈米管改質劑，能幫助金屬鹽類解離。而解離之鋰離子並能進入高分子基材的晶格之中形成一類似錯合物形式，並降低其結晶度，增加複合固態高分子電解質的自由體積，同時解離的金屬鹽類也會進入奈米管的中空結構中，形成一個提供離子轉移的通道，使其作用力比一般奈米粒子都來的好，就導電度來說，其離子導電度會較摻有奈米顆粒的高分子電解質高。

進一步的，當本發明的複合固態高分子電解質薄膜被使用在電化學電池中作為一電解質時，高分子基材、金屬鹽類與奈米管改質劑所組成複合薄膜可提供電極間之良好隔離效果，避免電解質因加熱或其在因素而導致兩電極面之活性金屬因化學反應所產生的樹枝狀鋰金屬 (dendrimer) 接觸到電極而發生短路的現象而產生爆炸。

此外，添加改質劑於固態高分子電解質薄膜當中不僅可以調整其電解質成膜後的機械性質，還可以增加高分子中金屬鹽類的解離能力，增加電解質當中有效鋰離子的導電能力。

本發明之奈米管高分子複合電解質之製造方法，係先將奈米管改質劑與無水溶劑均勻混合後，再加入金屬鹽類攪拌均勻，並加入高分子基材，加熱攪拌而得到均勻溶



五、發明說明 (9)

液。然後，將均勻溶液塗佈於平面電極、容器載體或物體表面上，並完全除去溶劑後，形成高分子電解質薄膜。

其中，無水溶劑之介電常數高於20，其例如是四氫呋喃。而且，在將奈米管改質劑、無水溶劑、金屬鹽類與高分子均勻混合之步驟中，可採用微波及超音波震盪的方式，使奈米管改質劑與高分子完全混合，並使奈米管改質劑均勻分散於高分子電解質溶液中。而且在形成高分子電解質薄膜後，可在高於高分子之玻璃轉化點以上溫度對薄膜施予一電場處理後，冷卻至室溫，以增加其導電度。其中，電場處理之電場為200至10000 V/cm，電場處理之時間為1~90小時。

本發明之奈米管二氧化鈦的製造方法，其主要是先以溶膠凝膠(Sol-Gel)法製備奈米粒二氧化鈦，並使用鹼修飾法(例如以氫氧化鈉(NaOH)當作修飾劑)使奈米粒二氧化鈦形成具有管柱狀的結構。其中，鹼修飾法之加熱溫度例如是100~300℃左右，加熱時間例如是1~50小時。反應完後，降溫速率例如是每小時30~50℃的速度緩慢降至室溫。此種方法比起利用電極作用、控制壓力下熱處理、模板、覆寫反應所製作的奈米管來的簡單且方便。本發明以強鹼溶液(例如：10 M 之NaOH)，將奈米粒二氧化鈦上的Ti-O-Ti鍵打斷，形成Ti-O-Na及Ti-OH鍵，此時的奈米粒是形成一多重層狀體，接著使用酸液(例如：鹽酸水溶液)，使鈦酸鹽上的Na與鹽酸的Cl結合，進而又形成二氧化鈦的Ti-O-Ti鍵。經由此過程，形成長形管柱狀及中空

五、發明說明 (10)

狀的混合奈米管二氧化鈦。

以下特別以奈米管二氧化鈦為例，說明本發明之奈米管二氧化鈦製造方法、奈米管複合高分子電解質之組成及其製造方法。

實施例1

< 奈米管二氧化鈦之製備 >

首先，以溶膠凝膠(Sol-Gel)法製備奈米二氧化鈦結晶粒子，經由X-ray粉末繞射儀(XRD)測量，所製備出的粒子屬於銳鈦礦(Anatase)結構。接著利用穿透式顯微鏡(TEM)來觀察結晶粒子之形狀、顆粒大小與分散性。如第1圖所示，奈米粒子是以鏈的方式集結存在。二氧化鈦粒子的形狀類似角錐的橢圓粒子，而大小為20~50nm。

接著，利用鹼修飾法製備奈米管二氧化鈦。首先，取二氧化鈦與體積比大於100倍以上(較佳體積比>200)的10M NaOH，放置於鐵氟龍杯中，機械攪拌1小時後置入高壓反應器(Autoclave)當中，以100~300℃的溫度於烘箱中加熱1~50小時，反應完之後以每小時30~50℃的速度緩慢降至室溫，此時的水溶液呈現白色粉末沉澱。

然後，使用離心機將固體粉末分離出，再加入大量1N HCl充分與固體粉末混合，並將固體粉末再離心，反覆以1NHCl混合。並離心數次之後，最後以去離子水淋洗固體粉末直到水溶液PH值接近7，此時奈米二氧化鈦粒子已從橢圓狀轉變成具有中空的管柱狀，然後，將奈米管二氧化鈦以50℃低溫烘乾。



五、發明說明 (11)

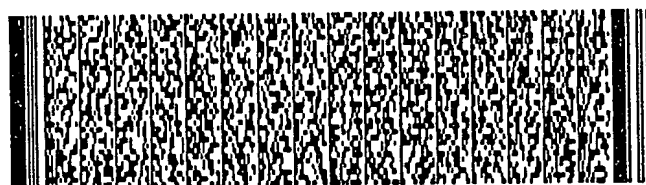
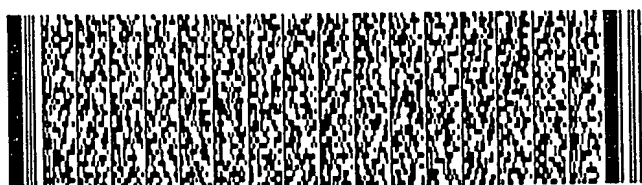
同樣的，以X-ray粉末繞射儀(XRD)觀察奈米管二氧化鈦，其結晶峰形成非銳鈦礦(Anatase)及金紅石(Rutile)的結構，實驗中並發現當奈米二氧化鈦加入10MNaOH之後，會破壞二氧化鈦原本的結晶型態，形成不定形的結構。然後，當1NHCl加入時，就出現管狀的奈米管二氧化鈦。

然後，將固體奈米管二氧化鈦分散在溶劑中，以超音波將樣品充份震盪，避免表面電荷作用產生物理集結形成區塊(Cluster)，接著利用穿透式顯微鏡(TEM)觀察結晶粒子的與形狀大小及分散情形(第2圖)，發現奈米管二氧化鈦會呈現無定型(disorder)的排列，且形狀已從原本的粒子狀轉換成具有中空的管柱狀，長寬比則接近1:8。

實施例2

<高分子電解質之製備>

將奈米管二氧化鈦加入適量的具有特定介電常數(介電常數大於20)之無水溶液(例如：四氫呋喃(THF))，並以超音波震盪40~50分鐘以上，使奈米管二氧化鈦粉體完全均勻的分散在溶劑當中。接著將鋰鹽(LiClO₄)加到溶液中，攪拌至鋰鹽完全溶解，使部分的鋰鹽能進入到奈米管二氧化鈦中，之後再將與鋰有特定比例的PEO高分子摻入上述溶液中，形成複合高分子電解質液。然後，以65-75℃的溫度加熱並攪拌溶液20~24小時，使PEO能完全熔融到溶劑中，並與鋰鹽、奈米管二氧化鈦有很好的摻合作用。之後，將複合高分子電解質液均勻轉移到鐵氟龍盤或



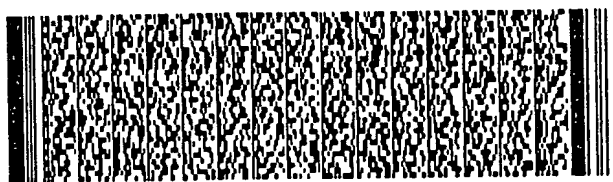
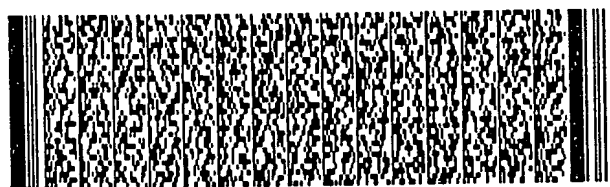
五、發明說明 (12)

培養皿中，以 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的溫度將電解質液中的大部分溶劑去除掉。為了確保溶劑與水份的移除，將高分子電解質薄膜放置到真空烘箱中，維持真空度3~7天，之後將形成的固態高分子電解質薄膜以氬氣環境保存，以備觀察其導電效應。

以下特以實驗例1~19，根據製備條件、導電度、結晶度與物性，來說明本發明之複合高分子電解質。

實驗例1~7：利用聚氧化乙烯(PEO)摻入奈米粒二氧化鈦(nano-particle TiO_2)或奈米管二氧化鈦(nano-tube TiO_2)。將不同型態的奈米級二氧化鈦粉體加入適量的溶劑(在此採用四氫呋喃(THF))，以超音波下震盪40~50分鐘，接著加入特定比例之聚氧化乙烯，將溶液加熱至溫度 60°C 並攪拌20~24小時後，利用真空烘箱將所有的溶劑去除，形成 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 厚度的高分子薄膜。將薄膜保存在真空下2~3天後，存放於氬氣環境中。

實施例8~19，利用聚氧化乙烯(PEO)與過氯酸鹽(LiClO_4)摻入奈米粒二氧化鈦或奈米管二氧化鈦。將不同的奈米級二氧化鈦粉體加入適量的溶劑(在此採用四氫呋喃(THF))，以超音波儀震盪40~50分鐘，接著加入特定比例之過氯酸鹽(LiClO_4)，攪拌10分鐘後再加入聚氧化乙烯(PEO)，之後將溶液於 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，攪拌20~24小時後，使聚氧化乙烯(PEO)完全與過氯酸鹽及二氧化鈦混摻均勻。再將溶劑倒入鐵氟龍盤或培養皿中，置於真空烘箱以除去所有的溶劑與水氣，最後形成 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 厚度的高



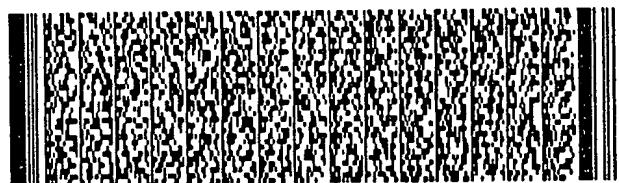
五、發明說明 (13)

分子薄膜，並將薄膜保存在真空下2~3天，接著存放於氬氣環境中。

實驗例1~19中，各成分之重量百分比與毫莫耳比如表一所示。實驗例1~19中，複合高分子電解質之結晶度與外觀描述之結果如表二所示。實驗例1~19中，將高分子電解質薄膜以80℃及1000V/cm電場處理過，冷卻至室溫，然後觀察其薄膜外觀(與表二做比較)及導電度的改變，其結果如表三所示。

以下，說明實驗例1~19之結果。從第1圖與第2圖的TEM圖譜中，得知奈米粒二氧化鈦的大小為20~50nm，而經由氫氧化鈉修飾所形成的奈米管二氧化鈦則變的比較大，接近100~160nm。在實驗例1~7中，聚氧化乙烯(PEO)隨著摻合之奈米二氧化鈦的不同，其結晶度也有不同的結果產生，當同樣比例的奈米粒二氧化鈦與奈米管二氧化鈦分別摻入聚氧化乙烯高分子時，如表二所示，奈米管二氧化鈦破壞高分子結晶的作用比粒子來的好，而且形成一具有彈性且均勻的高分子薄膜。而且，如表三所示，當以溫度及電場處理之後，奈米管二氧化鈦受到電荷影響，使得高分子薄膜整體的介電常數增加，進而提高導電性，且其薄膜的外觀及機械性質並沒有多大的影響。

在實驗例8~19中，比較奈米粒二氧化鈦與奈米管二氧化鈦分別摻入含有 LiClO_4 的高分子電解質中。結果，因為鋰鹽會進入中空奈米管中，所以在鋰鹽濃度低於18wt%時，游離的鋰鹽影響高分子結晶的程度有限，其結晶度的

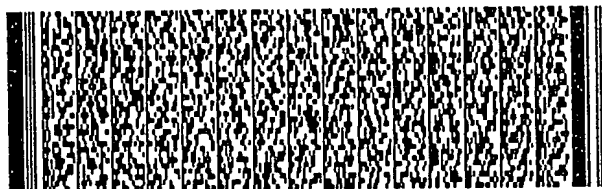


五、發明說明 (14)

降低一部份是因為奈米管二氧化鈦。當鋰鹽的含量大於一定程度時($>18\text{wt}\%$)，由於PEO的結晶完全被破壞，導致形成的電解質薄膜其機械性質非常差，此時奈米管二氧化鈦就發揮其無機材料的特性，強化電解質薄膜的拉伸能力，其含量只需 $3\text{wt}\%$ 就有好的效果產生。

第3圖所繪示為實驗例9與實驗例10之溫度與導電度關係圖。在第3圖中，奈米管二氧化鈦有儲存鋰離子且方便其通透的優點，室溫下共導電效果差不多，實驗例9為 $2.2 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ ，實驗例10則為 $2.0 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 。但是，隨著溫度增加，高分子電解質薄膜的結晶度降低，鋰離子的運動性增加，所以當溫度大於高分子電解質的熔點(T_m)時，導電度有明顯升高的趨勢，其中以奈米管二氧化鈦的作用較大，原因是在測量導電度時，所使用的是一外加電場，奈米管經電場作用後會有重排的情形產生，使偶極效應增加，整體介電常數提高，且高溫的環境會使暫存於奈米管的鋰離子游離出，導致鋰鹽的解離程度增加，當高分子電解質回到室溫時，整體導電度就提高。所以摻有奈米管二氧化鈦的高分子電解質(實驗例10)，導電度提高至 $4.5 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ ，摻有奈米粒二氧化鈦之高分子電解質(實驗例9)，導電度提高至 $1.2 \times 10^{-5}\text{S/cm}$ 。同樣的情形也發生在摻合 $5\text{wt}\%$ 奈米管二氧化鈦的高分子電解質(實驗例12、實驗例17)中，提高導電度的效應都比奈米粒二氧化鈦好。

第4圖所繪示為實驗例12、實驗例15、實驗例17與實驗例19之溫度與導電度關係圖。如第4圖中所示，不同鋰

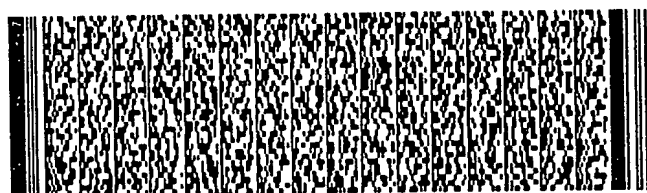


五、發明說明 (15)

鹽含量的電解質，混摻奈米管二氧化鈦所造成的提昇效應都一樣，其含量只需 $\sim 3\text{wt}\%$ ，就能有很大的影響產生。而且，直接以 80°C 的溫度及 $1000\text{V}/\text{cm}$ 的電場環境，處理實驗例8 \sim 19時，其結果與經變溫測導電度過程的結果非常接近，最好的導電度提昇在20%以上，而且回到室溫的高分子電解質薄膜，其機械性質可以回復到加熱前的狀態，再者其整體的內電阻也因奈米管的重排效應而大幅度的降低，有助於電容、能量密度的增加，充放電時的能量穩定，自放電率低，而可以延長元件的使用壽命。

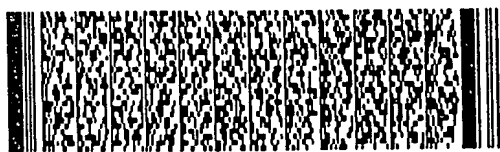
本發明之複合高分子電解質中所包含之奈米管，係利用鹼處理奈米粒子而形成特殊管柱狀。在製作複合高分子電解質時，在將奈米管混摻於高分子基材中時，以超音波震盪來達到高度分散之效果，並使奈米管在固態高分子電解質中與金屬鹽類、高分子基材之路易斯鹼基形成一錯化合物結構，不僅可以促進高分子基材之非定型區比例，還能夠促進金屬鹽類之陽離子和陰離子解離程度，進而提昇複合高分子電解質之離子導電性。

而且，由於本發明之複合高分子電解質包含奈米管，而使其介電常數超過183。此外，經加溫處理或在充放電循環電場誘導下奈米管能產生順向的排列，使複合高分子電解質之介電常數逐漸提高，進而使導電度能大幅提昇一至三個級數，效果比單純包含奈米粒子的複合高分子電解質來的好。提昇之導電度有助於減低元件內阻，抗提昇元件之低溫放電物性，增加有效離子傳遞及延長元件壽命。



五、發明說明 (16)

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖是奈米粒二氧化鈦的TEM圖譜。

第2圖是奈米管二氧化鈦的TEM圖譜。

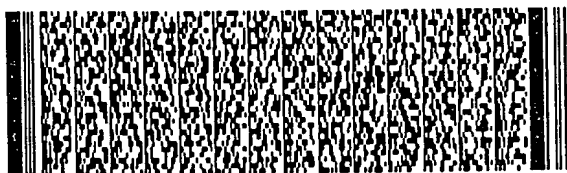
第3圖所繪示為實驗例9與實驗例10之溫度與導電度關係圖。

第4圖所繪示為實驗例12、實驗例15、實驗例17與實驗例19之溫度與導電度關係圖。

表一為實驗例1~19中，各成分之重量百分比與毫莫耳比。

表二為實驗例1~19中，複合高分子電解質之結晶度與外觀描述之結果。

表三為實驗例1~19中，將高分子電解質薄膜以80℃及1000V/cm電場處理過，冷卻至室溫，然後觀察其薄膜外觀(與表二做比較)及導電度的改變。



六、申請專利範圍

1. 一種奈米管複合高分子電解質之組成，包括：

一高分子基材，其主鏈或側鏈上至少具有醚基、鹼基、氨基、氟基或一路易士鹼官能基；

一金屬鹽類，包括有一金屬陽離子與一陰離子，其中該金屬鹽類與該高分子基材形成一高分子鹽類錯合物的結構；

一奈米管改質劑，其與該高分子基材及該高分子鹽類錯合物形成路易士酸鹼作用力。

2. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該奈米管改質劑之表面結構上具有(—OR)與(—O—)之官能基。

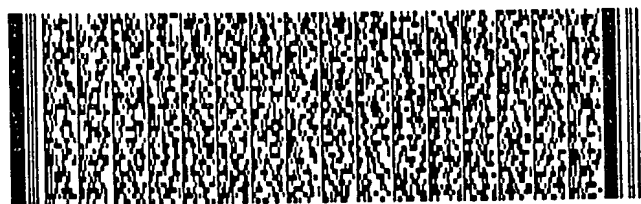
3. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該奈米管改質劑之材質係選自二氧化鈦、二氧化矽與氧化鋁所組之族群。

4. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該奈米管改質劑之管徑長度分佈為50 nm至160 nm。

5. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該奈米管改質劑之長寬比大於8。

6. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該高分子基材之含量為30至90重量%；該金屬鹽類之含量為2至30重量%；該奈米管改質劑之含量為3至30重量%。

7. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電



六、申請專利範圍

解質之組成，其中該高分子基材之含量為60至90重量%；該金屬鹽類之含量為2至50重量%；該奈米管改質劑之含量為1至20重量%。

8. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該路易士鹼官能基係選自伸氧烷基、氧化烷基、氟化伸烷基、碳酸酯基、氟基與磺酸基所組之族群。

9. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該高分子基材係選自聚環氧烷、聚氟化乙烯、聚丙烯腈、聚酯、聚醚、聚砜、聚氧化乙烯、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚矽氧烷、聚偶磷氮與其衍生物所組之族群。

10. 如申請專利範圍第3項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該高分子基材之分子量為1000至1,000,000的重量平均分子量。

11. 如申請專利範圍第1項所述之奈米管複合高分子電解質之組成，其中該金屬陽離子係為選自鹼土族離子、鹼金屬離子與過渡金屬離子各族所組之族群；該陰離子係選自過氯酸根、過硫酸根、六氟磷酸根、六氟砷酸根、六氟碲酸根與四氟硼酸根所組之族群。

12. 一種奈米管高分子複合電解質之製造方法，包括：

將一奈米管改質劑與一無水溶劑混合均勻後，加入一高分子基材，並加熱攪拌直到該奈米管改質劑與該高分子



六、申請專利範圍

完全混合，而得到一高分子電解質液，其中在混合該奈米管改質劑、該無水溶劑與該高分子基材時，包括使用微波及超音波震盪之方式使該奈米管改質劑均勻分散；以及

將該高分子電解質液被覆於一容器上，除去溶劑後，形成一薄膜。

13. 如專利申請範圍第12項所述之奈米管高分子複合電解質之製造方法，其中該奈米管改質劑之材質係選自二氧化鈦、二氧化矽與氧化鋁所組之族群。

14. 如專利申請範圍第12項所述之奈米管高分子複合電解質之製造方法，其中該無水溶劑之介電常數高於20。

15. 如專利申請範圍第12項所述之奈米管高分子複合電解質之製造方法，其中該無水溶劑包括四氫呋喃。

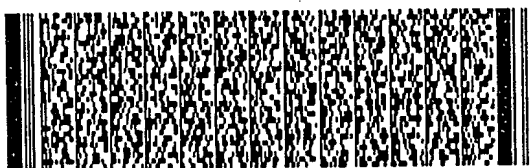
16. 如專利申請範圍第12項所述之奈米管高分子複合電解質之製作方法，更包括於該高分子之玻璃轉化點以上溫度對該薄膜施予一電場處理後，冷卻至室溫。

17. 如專利申請範圍第16項所述之奈米管高分子複合電解質之製作方法，其中該電場處理之電場為200至10000 V/cm。

18. 如專利申請範圍第16項所述之奈米管高分子複合電解質之製作方法，其中該電場處理之時間為1~90小時。

19. 一種固態高分子電解質薄膜之製作方法，包括：

將一奈米管改質劑與一無水溶劑均勻混合後，再加入一金屬鹽類攪拌均勻，並加入一高分子基材，加熱攪拌，



六、申請專利範圍

而得到一均勻溶液，其中在混合該奈米管改質劑、該無水溶劑、該金屬鹽類與該高分子基材時，包括使用微波及超音波震盪之方式使該奈米管改質劑、與該金屬鹽類均勻分散；

將該均勻溶液塗佈於一平面電極、一容器載體或一物體表面上；以及

完全除去溶劑後，形成一之高分子電解質薄膜。

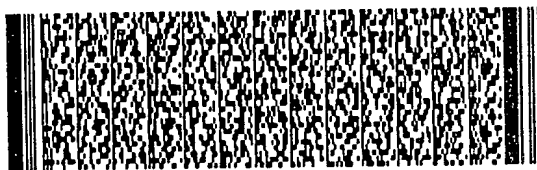
20. 如專利申請範圍第19項所述之固態高分子電解質薄膜之製作方法，更包括於高分子基材之玻璃轉化點以上溫度對該高分子電解質薄膜施予一電場處理後，逐漸冷卻至室溫。

21. 如專利申請範圍第20項所述之固態高分子電解質薄膜之製作方法，其中該電場處理之電場為200至10000 V/cm。

22. 如專利申請範圍第20項所述之固態高分子電解質薄膜之製作方法，其中該電場處理之時間為1~90小時。

23. 如專利申請範圍第19項所述之固態高分子電解質薄膜之製作方法，其中將該均勻溶液塗佈於該平面電極、該容器載體或該物體表面上之方法包括浸泡法、旋轉塗佈法、潑灑法或機械塗佈法。

24. 一種提升奈米管高分子電解質導電度之方法，包括：於高分子基材之玻璃轉化點以上溫度對該奈米管高分子電解質施予一電場處理1~90小時後，逐漸冷卻至室溫。



六、申請專利範圍

25. 如專利申請範圍第24項所述之提升奈米管高分子電解質導電度之方法，其中該電場處理之電場為200至10000V/cm。

26. 一種奈米管二氧化鈦之製造方法，包括：

將二氧化鈦粉末與一強鹼液體均勻混和，在進行加熱反應之後降溫至室溫，得到具有固體粉末沉澱之水溶液；以及

利用酸水溶液充分清洗固體粉末後，以去離子水清洗固體粉末直到溶液接近中性，而可得到奈米管二氧化鈦。

27. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中加熱反應之溫度為100～300℃。

28. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中加熱反應之時間為1～50小時。

29. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中降溫之速率為30～50℃/小時。

30. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中該二氧化鈦粉末是利用加工或機械研磨製得。

31. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中該強鹼溶液包括氫氧化鈉。

32. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中該酸水溶液包括鹽酸水溶液。

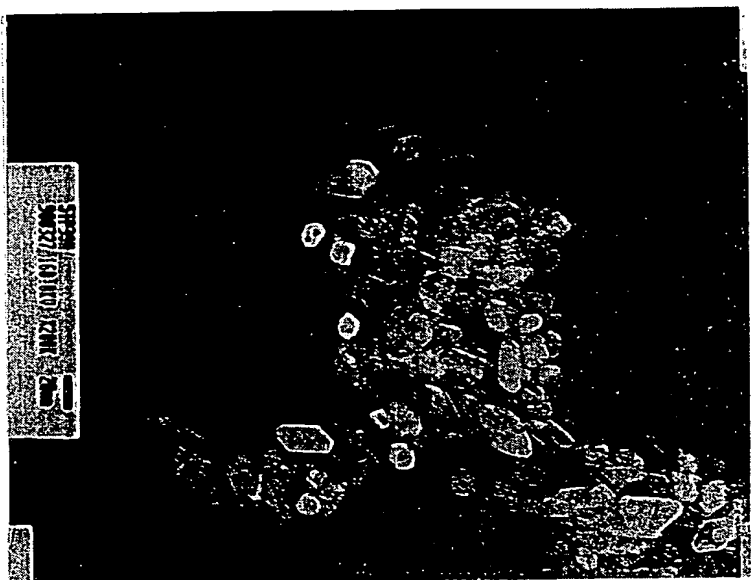
33. 如專利申請範圍第26項所述之奈米管二氧化鈦之製造方法，其中該強鹼溶液與二氧化鈦粉末之體積比大於



六、申請專利範圍

100 倍以上。

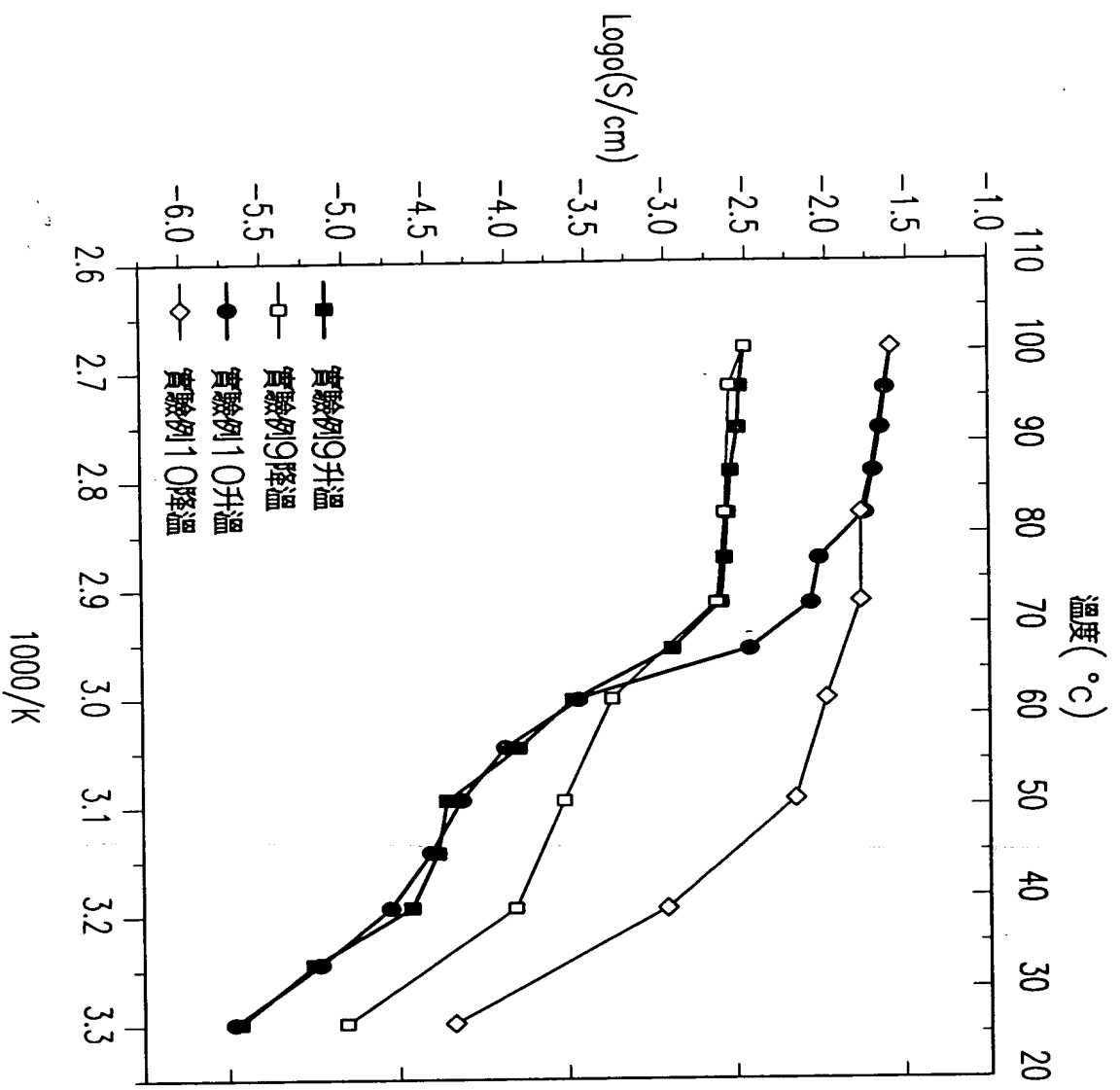




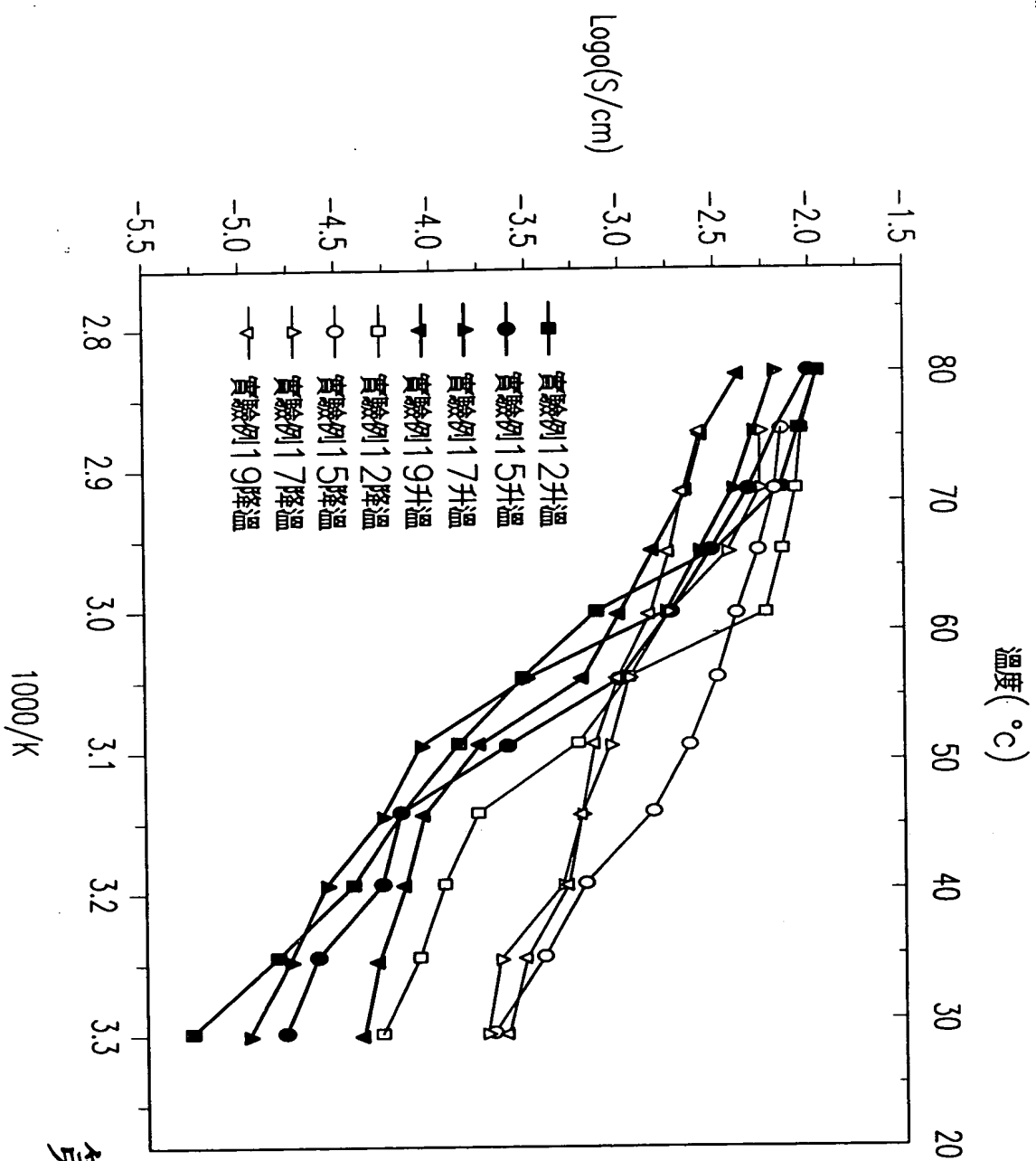
第1圖



第2圖



第 3 圖



第4圖

表一

	重量百分比				毫莫耳比		
	奈米管 TiO ₂	奈米粒 TiO ₂	PEO	LiClO ₄	TiO ₂	PEO	LiClO ₄
實驗例 1	0	0	100	0	0	5	0
實驗例 2	0	3	100	0	37.5	5	0
實驗例 3	3	0	100	0	37.5	5	0
實驗例 4	0	5	100	0	62.6	5	0
實驗例 5	5	0	100	0	62.6	5	0
實驗例 6	0	10	100	0	125.2	5	0
實驗例 7	10	0	100	0	125.2	5	0
實驗例 8	0	0	90	10	0	5	104.3
實驗例 9	0	3	90	10	41.7	5	104.3
實驗例 10	3	0	90	10	41.7	5	104.3
實驗例 11	0	5	90	10	69.5	5	104.3
實驗例 12	5	0	90	10	69.5	5	104.3
實驗例 13	0	0	82	18	0	5	206.1
實驗例 14	0	3	82	18	45.8	5	206.1
實驗例 15	3	0	82	18	45.8	5	206.1
實驗例 16	0	5	82	18	76.3	5	206.1
實驗例 17	5	0	82	18	76.3	5	206.1
實驗例 18	0	0	80	20	0	5	234.7
實驗例 19	3	0	80	20	46.9	5	234.7

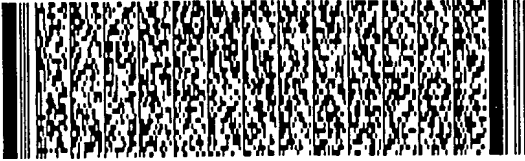
表二

	熱焓 (j/g)	結晶度 (%)	外觀
實驗例 1	134	100	半透明薄膜，韌性強而質地略硬
實驗例 2	130	97	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 3	119	89	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 4	103	77	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 5	85	63	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 6	68	51	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 7	54	40	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 8	72	54	半透明薄膜，柔軟具彈性之薄膜
實驗例 9	63	47	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 10	70	52	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 11	59	44	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 12	62	46	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 13	0	0	不透明柔軟易裂之薄膜
實驗例 14	0	0	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 15	0	0	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 16	0	0	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 17	0	0	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 18	0	0	不透明柔軟易裂之薄膜
實驗例 19	0	0	白色柔軟具彈性之薄膜

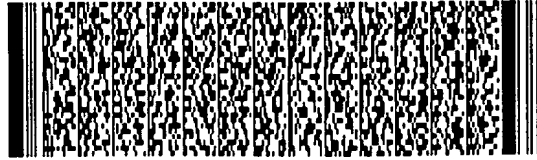
表三

	室溫 導電度 (S/cm)	溫度 處理後導 電度 (S/cm)	溫度處理後外觀
實驗例 1	2.96×10^{-10}	3.5×10^{-10}	半透明薄膜，韌性強而質地略硬
實驗例 2	3.2×10^{-8}	6.8×10^{-8}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 3	9.3×10^{-8}	3.6×10^{-7}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 4	8.5×10^{-8}	1.3×10^{-7}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 5	9.7×10^{-8}	2.7×10^{-7}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 6	2.7×10^{-7}	4.9×10^{-7}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 7	7.2×10^{-7}	6.6×10^{-7}	低透明而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 8	3.0×10^{-6}	8.2×10^{-6}	半透明薄膜，柔軟具彈性之薄膜
實驗例 9	2.2×10^{-6}	1.2×10^{-5}	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 10	2.0×10^{-6}	4.5×10^{-5}	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 11	6.3×10^{-6}	2.1×10^{-5}	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 12	5.4×10^{-6}	5.3×10^{-5}	淡白色而柔軟具彈性之薄膜
實驗例 13	1.2×10^{-5}	6.8×10^{-5}	不透明柔軟易裂之薄膜
實驗例 14	1.6×10^{-5}	0.5×10^{-4}	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 15	1.7×10^{-5}	2.4×10^{-4}	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 16	1.3×10^{-5}	0.7×10^{-4}	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 17	1.1×10^{-5}	2.7×10^{-4}	白色柔軟具彈性之薄膜
實驗例 18	4.3×10^{-5}	7.4×10^{-5}	不透明柔軟易裂之薄膜
實驗例 19	4.7×10^{-5}	2.9×10^{-4}	白色柔軟具彈性之薄膜

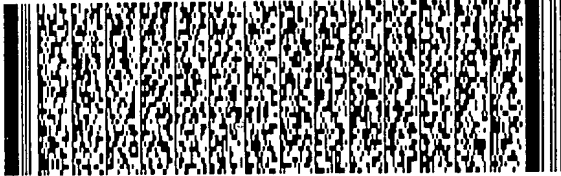
第 1/28 頁



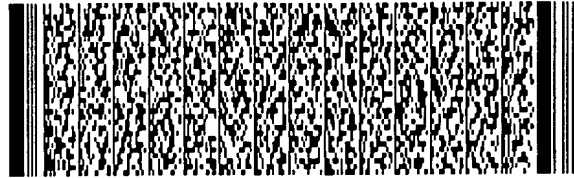
第 1/28 頁



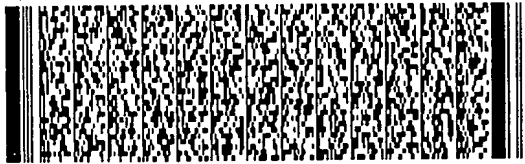
第 2/28 頁



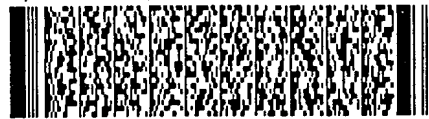
第 2/28 頁



第 3/28 頁



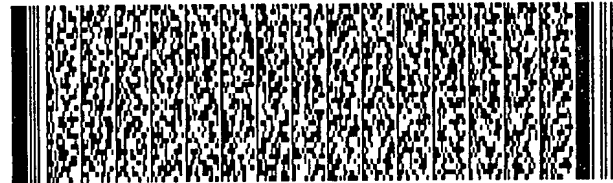
第 4/28 頁



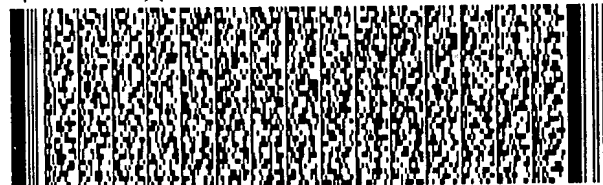
第 5/28 頁



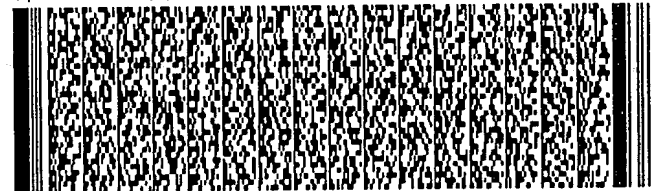
第 6/28 頁



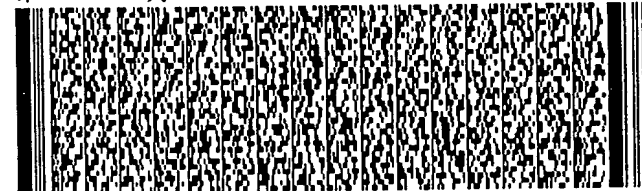
第 6/28 頁



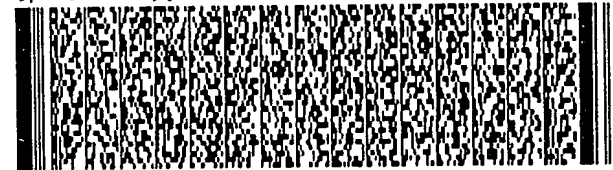
第 7/28 頁



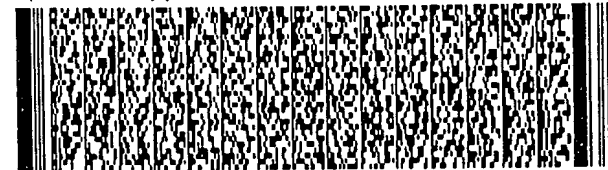
第 7/28 頁



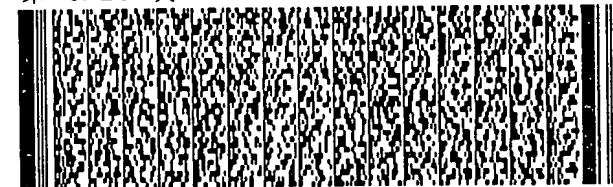
第 8/28 頁



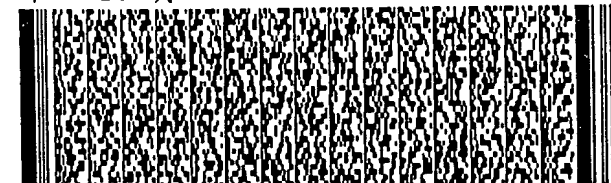
第 8/28 頁



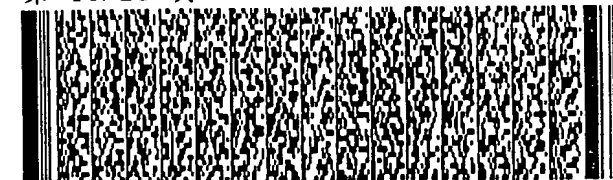
第 9/28 頁

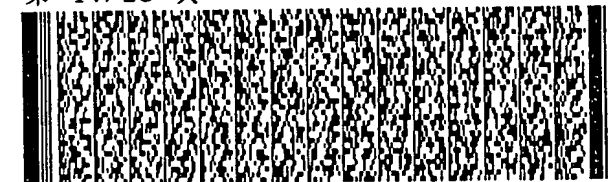
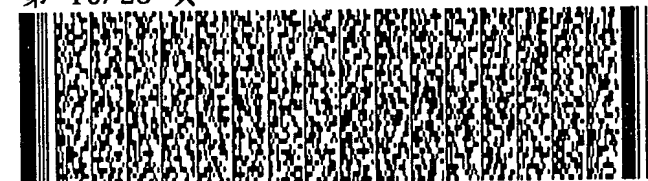
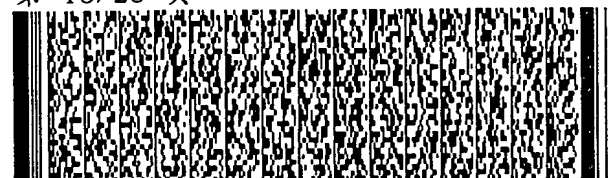
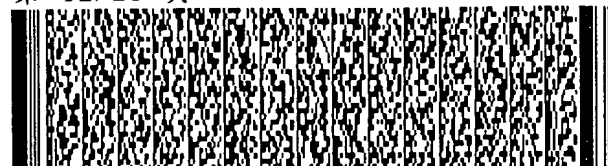
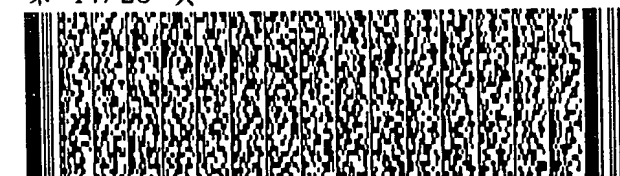
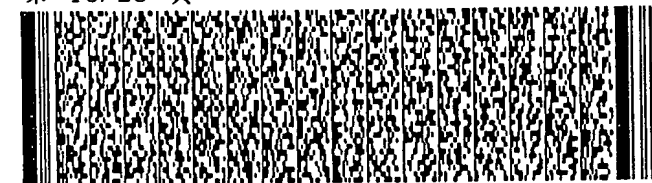
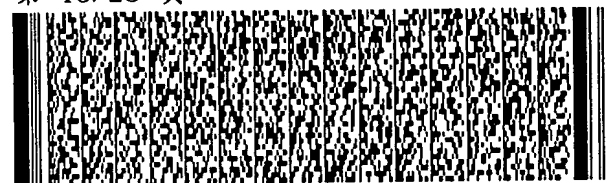
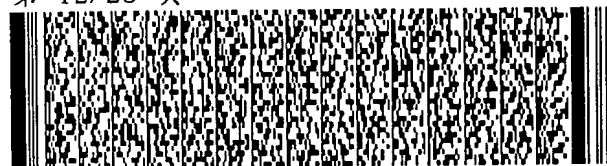
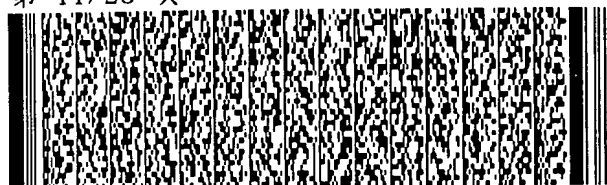
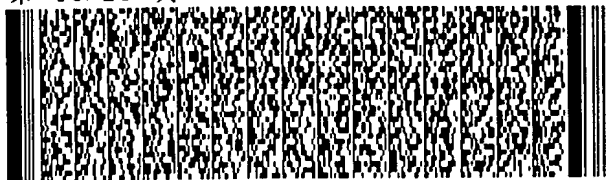


第 9/28 頁

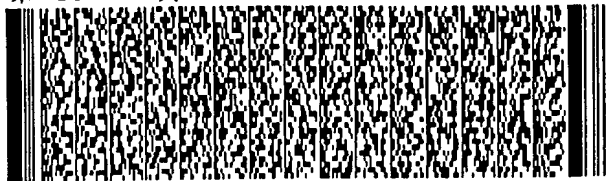


第 10/28 頁

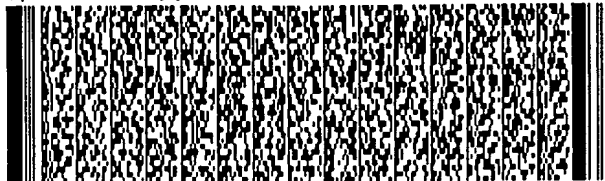




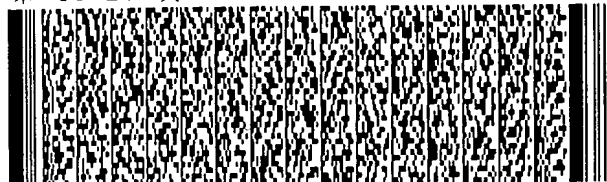
第 18/28 頁



第 19/28 頁



第 19/28 頁



第 20/28 頁



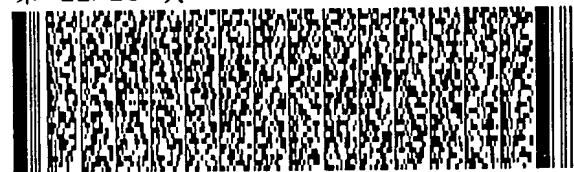
第 20/28 頁



第 21/28 頁



第 22/28 頁



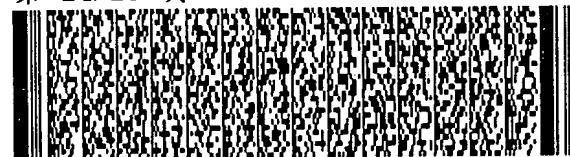
第 23/28 頁



第 24/28 頁



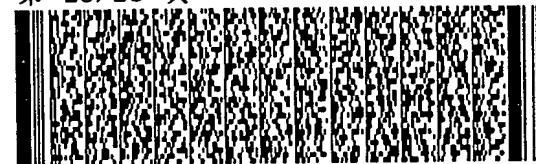
第 24/28 頁



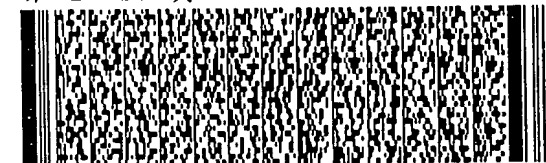
第 25/28 頁



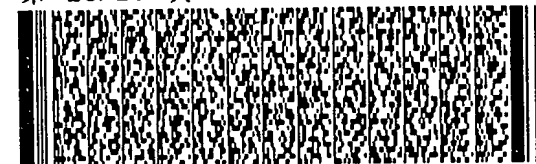
第 25/28 頁



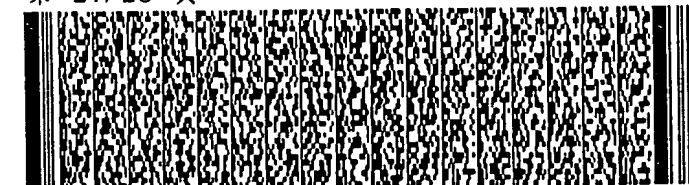
第 26/28 頁



第 26/28 頁



第 27/28 頁



第 28/28 頁

